

文章编号: 1673-5196(2020)01-0071-06

共轭微孔聚合物管状硬炭的氮掺杂与储锂性能

张庆堂, 白永保, 李 萌

(兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 通过选择不同单体合成了共轭微孔聚合物(CMP)和含氮共轭微孔聚合物(NCMP),并分别将其高温热解制备管状硬炭(THC)和氮掺杂管状硬炭(NTHC).通过 SEM、TEM 和 BET 对两种管状材料的形貌结构进行了表征, THC 和 NTHC 材料具有相似的形貌和比表面积.进一步采用恒电流充放电法对 THC 和 NTHC 进行电化学性能分析,并与普通碳纳米管(CNT)的电化学性能相比较.结果表明,NTHC 储锂性能最好,在 0.1 A/g 时,NTHC 的可逆储锂容量高达 541.2 mAh/g,在 0.6 A/g 电流密度下,其比容量在经过 500 次循环后仍高达 458 mAh/g.

关键词: 共轭微孔聚合物; 管状硬炭; 氮掺杂; 负极; 锂离子电池

中图分类号: O646 文献标志码: A

Nitrogen doping of tubular hard carbon as conjugate microporous polymer and its lithium storage performance

ZHANG Qing-tang, BAI Yong-bao, LI Meng

(School of Petrochemical Engineering, Lanzhou Univ. of Tech., Lanzhou 730050, China)

Abstract: Conjugate microporous polymer (CMP) and nitrogen-contained conjugate microporous polymer (NCMP) were synthesized with chosen different monomers and the tubular hard carbon(THC) and N-doped tubular hard carbon(NTHC) were prepared by means of pyrolysis of those two kinds of CMP. The morphology and structure of the two tubular hard carbons were characterized with SEM, TEM and BET and it is shown that the materials of THC and NTHC have similar morphology and specific surface area. Further, The electrochemical property of THC and NTHC then compared with that of common carbon nanotube(CNT) was analyzed by constant current charge and discharge method and the result showed that the lithium storage performance of NTHC would be the best and it would have a high reversible lithium storage capacity of 541.2 mAh/g at 0.1 A/g and its specific capacity would retain around 458 mAh/g at 0.6 A/g after 500 cycles.

Key words: conjugate microporous polymer; tubular hard carbon; nitrogen doping; cathode; lithium ion battery

锂离子电池具有能量密度高,循环寿命长以及环境友好等优点,已经广泛地应用于越来越多的领域^[1-4].锂离子电池的快速发展,对负极材料提出了更高的要求.然而,传统的石墨负极材料理论比容量仅为 372 mAh/g^[5],无法满足锂离子电池发展对负极材料的要求.与石墨相比,硬炭属于一种难石墨化的炭材料,由相互交错的单层石墨片构成,孔结构发达,具有倍率性能优异、可逆容量高、电解液相

容性好等优点^[6-9].因此,硬炭材料目前被认为是最有研究意义的锂离子电池负极材料之一.但是,由于硬炭循环性能差、首次不可逆容量大的缺点^[10],限制了其在实际生活中的应用.改善硬炭循环稳定性,增大其首次不可逆容量一直是硬炭负极材料研究的重要内容.一般情况下,改变硬炭的微观形貌,能够改善锂离子在硬炭中的扩散行为,进而提高材料性能.氮原子掺杂,能够产生更多的活性位点,从而提高炭材料的嵌锂容量^[11-12].本文拟从调控硬炭形貌的基础上进行氮掺杂来研究氮掺杂对管状硬炭的电化学性能影响规律.

收稿日期: 2018-09-13

基金项目: 国家自然科学基金(21466020)

作者简介: 张庆堂(1976-),男,河南新野人,博士,副教授.

共轭微孔聚合物(CMP)是由碳碳三键和芳香化合物组成的一种具有共轭结构的三维骨架聚合物。CMP 具有结构形貌可调控、化学稳定性好、比表面积高且可调控等优点,是一类具有潜在应用前景的多孔材料^[13-15]。同时,CMP 碳含量高,有利于炭化物在高温热解过程中保持 CMP 的形貌,即可以通过调控 CMP 的形貌来调控其炭化物的形貌。

本文设计了两种不同单体(1,5-二溴萘和 2-氨基-3,5-二溴吡啶),分别与 1,3,5-三乙炔基苯聚合合成两种形貌类似的 CMP 纳米管和含氮 CMP 纳米管,然后将两种 CMP 纳米管炭化制备管状硬炭(THC)和氮掺杂管状硬炭(NTHC)。利用 SEM、TEM 和 N₂ 吸脱附分析了两种材料的形貌和结构。利用恒电流充放电法测定了 THC 和 NTHC 的电化学性能,并且与普通碳纳米管(CNT)的电化学性能比较,研究氮掺杂对管状硬炭储锂性能的影响规律。

1 实验部分

1.1 主要原料

本实验所采用的试剂均为分析纯。

1,3,5-三乙炔基苯、1,5-二溴萘、2-氨基-3,5-二

溴吡啶、四(三苯基膦)钼、碘化亚铜、甲苯、三乙胺、三氯甲烷、丙酮和无水乙醇,均为分析纯。Super P、CNT(管径 50~70 nm)、金属锂片、LiPF₆ 电解液和高纯氩气。

1.2 THC 与 NTHC 的制备

1) 称取 100 mg 1,3,5-三乙炔基苯、286 mg 1,5-二溴萘置于三口烧瓶中,再加入催化剂 50 mg 四(三苯基膦)钼(0)和 100 mg 碘化亚铜,氮气置换 20 min。加入 5 mL 甲苯和 5 mL 三乙胺,并在磁力搅拌下继续通氮气 20 min。然后,升温至 80 °C,冷凝回流反应 24 h。反应完成后依次使用三氯甲烷、丙酮、水以及甲醇对反应产物进行清洗,清洗完成后将所得物置于甲醇中索氏提取 72 h,并将产物干燥 24 h 得到 CMP。CMP 的合成示意图如图 1a 所示。

2) 将 CMP 置于管式炉中在氩气保护下进行煅烧处理,升温至 350 °C 保温 2 h,继续升温至 650 °C 后保温 4 h,氩气保护下降至室温,得到 THC。

3) NCMP 与 CMP 合成方法一致,以 1,3,5-三乙炔基苯和 2-氨基-3,5-二溴吡啶为单体,催化剂与溶剂一致,反应时间为 72 h。NCMP 的合成示意图如图 1b 所示。和制备 THC 相同条件下,将 NCMP 煅烧得到 NTHC。

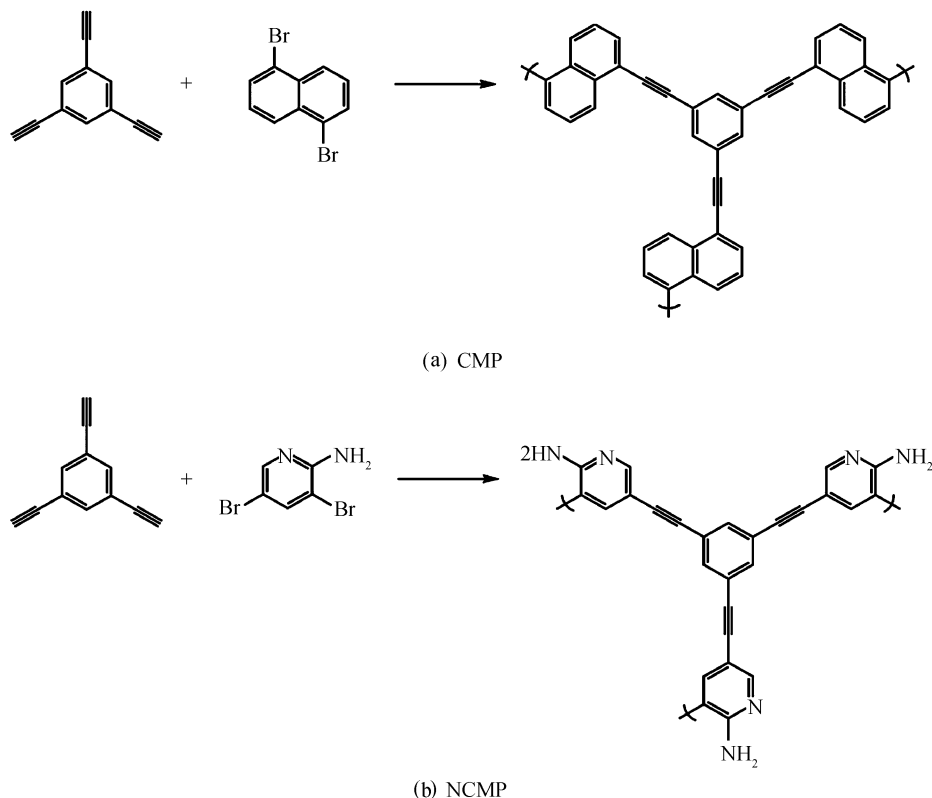


图 1 CMP 和 NCMP 合成示意图

Fig. 1 Schematic illustration of synthesis of polymer CMP and NCMP

1.3 电池的组装及测试

1) 电极片的制备以及电池的组装

称取活性物质(0.4 g),乙炔黑(0.05 g)和水溶性粘剂(0.05 g),以无水乙醇作为分散剂进行均匀混合,将所得浆料均匀的涂布于铜箔集流体上,待干燥后制得电极片备用.电池的组装采用 CR2032 型扣式电池壳,以金属锂片作为对电极,Cellgard-2400 型聚丙烯膜为隔膜,1.0 mol/L 的 LiPF₆ 溶液为电解液,在氩气手套箱中进行装配.

2) 形貌与孔结构分析

本文采用 JSM-6701F 型扫描电子显微镜和 JSM-2010F 型透射电子显微镜对 THC 和 NTHC 的颗粒形貌进行观察.利用高角暗场扫描透射电镜技术(HAADF-STEM)来分析 NTHC 的微观结构,并且用 TEM 附带的 X 射线能谱仪(TEM-EDX)分析 NTHC 的元素种类和分布.利用 ASAP 2020 型比表面积分析仪对样品进行 N₂ 的吸附-脱附测试.

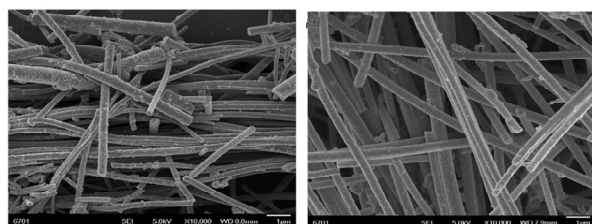
3) 电化学性能测试

在室温条件下,采用 CT2001A 型电池测试系统对组装好的扣式电池(CR2032)进行恒电流测试充放电性能及电化学循环性能,测试电压范围为 0~3.0 V(vs. Li/Li⁺).使用 ZF-100 电化学工作站对电池进行循环伏安测试.

2 结果与分析

2.1 形貌、孔性能分析

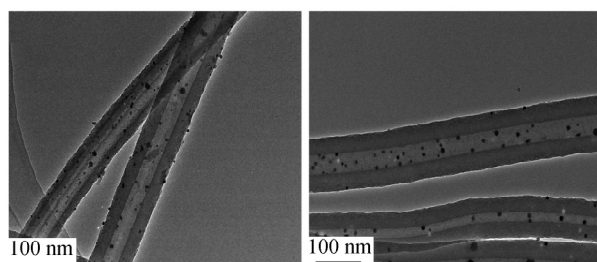
NTHC 和 THC 表面形貌结构如图 2 所示. THC 的管径分布大约在 200~500 nm 左右,NTHC 的管径分布在 100~500 nm 范围内.两种管状硬炭管径的微小差异可能是选取不同的溴代芳香单体造成的.两种管状硬炭料表面都比较粗糙,有少量的颗粒附着在管壁上,这可能是由于合成过程中少量低聚物颗粒炭化而形成的硬炭纳米颗粒.图 3 为 NTHC 和 THC 的 TEM 图,从图 3 可以看出,NTHC 和 THC 均为中空的管状结构,管径非常接近,均为 300 nm 左右.管中的黑色纳米颗粒应该为催化剂残



(a) NTHC (b) THC

图 2 NTHC 和 THC 的 SEM 图

Fig. 2 SEM image of NTHC and THC



(a) NTHC (b) THC

图 3 NTHC 和 THC 的 TEM 图

Fig. 3 TEM image of NTHC and THC

余物.利用元素分析测定 NTHC 的氮含量,结果表明 NTHC 的氮的质量分数为 2.66%.

两种管状硬炭的管径比较接近,选择 NTHC 为代表样品,利用 HAADF-STEM 来分析 NTHC 的微观结构,HAADF-STEM 图片如图 4 所示. NTHC 为典型的中空管状结构,管上附着的纳米颗粒应该是催化剂残余物.利用 TEM-EDX 来测定 NTHC 中的元素种类和分布,如图 5a~5c 所示.元素分布图说明,NTHC 含有碳、氮和氧元素.三种元素分布图形状和 NTHC 的 HAADF-STEM 图片非常类似,说明三种元素在管状硬炭中均匀分布.图 5d 中少量的 Pd 元素,证实了催化剂残余物颗粒存在.

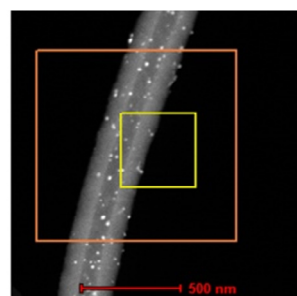


图 4 NTHC 的 HAADF-STEM 图

Fig. 4 HAADF-STEM image of NTHC

进一步对两种材料的比表面积以及孔径分布情况进行了测量,图 6 为氮气吸附曲线,图 7 为孔径分布图. THC 材料呈现 I 型吸附-脱附曲线特征,NTHC 材料吸附-脱附曲线为 IV 型,表现出微孔与介孔的孔径类型.通过计算,THC 的比表面积和孔体积分别为 541.61 m²/g 和 0.26 cm³/g,NTHC 的比表面积和孔体积为 531.98 m²/g 和 0.28 cm³/g.从图 7 可以看出,NTHC 材料和 THC 材料具有相似的孔径分布曲线,尤其是在 20 nm 以下,两者的孔径分布非常类似. NTHC 材料最大孔径为 183.6 nm,略小于 THC 材料的最大孔径(210 nm).由此可见,两种材料具有相近的比表面积、孔体积和孔分布.两种材料孔径在 1.5~3.5 nm 范围

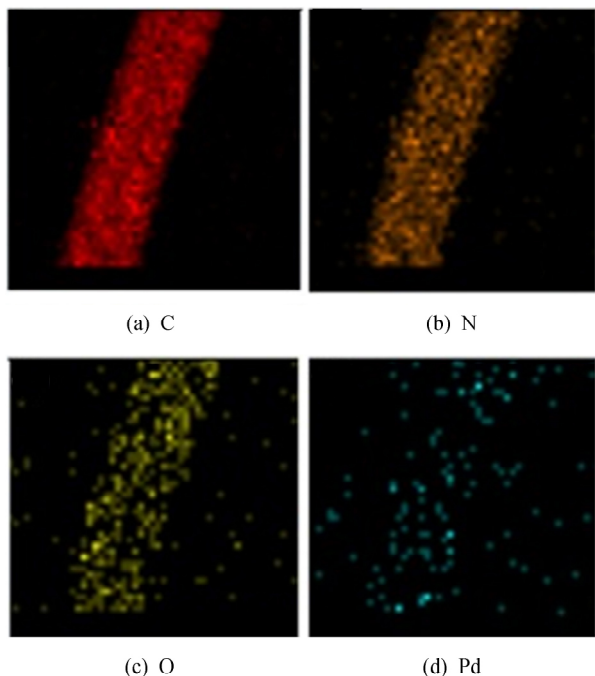


图 5 元素分布图

Fig. 5 Element distribution maps

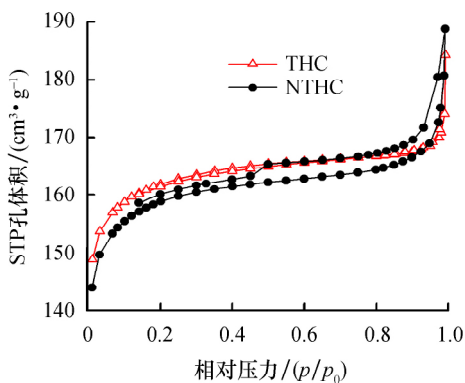


图 6 THC 和 NTHC 的 N₂ 吸附-脱吸附曲线

Fig. 6 N₂ adsorption and desorption isotherms of THC and NTHC

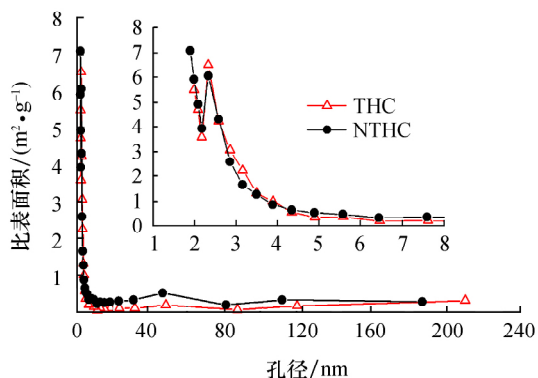


图 7 THC 和 NTHC 的孔径分布曲线

Fig. 7 Pore size distribution curve of THC and NTHC

内有两个主要的孔径分布,一个孔径集中在 1.9 nm,一个孔径集中在 2.3 nm,说明两种材料都同时含有微孔和小孔径的介孔.两种材料的前驱体共轭微孔聚合物都是富含微孔、介孔的多孔材料^[15],共轭微孔聚合物是共轭结构的三维骨架聚合物,含碳量高,热分解时物质损失少,大部分微、介孔都保存了下来.

2.2 电化学性能分析

图 8a、8b 分别为 THC、NTHC 和 CNT 在电压范围为 0 ~ 3.0 V,0.1 mV/s 的扫描速率条件下第一圈和第三圈扫描的循环伏安曲线.图中,NTHC 在 1.2 V 附近较弱的氧化峰是由于炭材料脱锂引起,而两种样品中在 0 V 附近均出现较强的还原峰,这是由于炭材料嵌锂而形成的.从图 8a 可以看出,THC、NTHC 和 CNT 在 0~1.0 V 附近出现了较宽的还原峰,这是因为电池在首次放电过程中电解液分解形成的 SEI 膜所引起的.从图 8b 可以看出,在第三圈的循环伏安曲线中,首圈中较宽的还原峰消失,说明 SEI 膜的形成是不可逆过程.

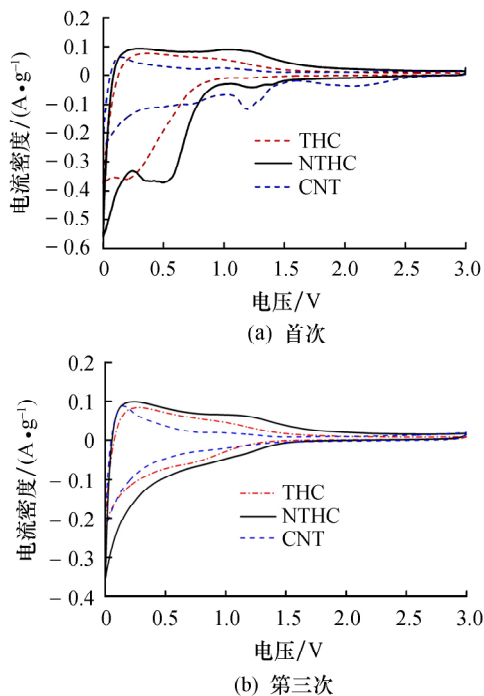


图 8 THC、NTHC 和 CNT 的循环伏安图

Fig. 8 Cyclical CV curves of THC, NTHC and CNT

图 9a、9b 分别为两种样品在电流密度为 0.1 A/g 时的首次及第五次充放电曲线图.如图 9a 所示,THC、NTHC 和 CNT 的首次放电(嵌锂)比容量分别为 841.9、1 214.1 和 706.6 mAh/g,首次充电(脱锂)比容量分别为 322.1、541.2 和 248.7 mAh/g,库伦效率依次为 38.3%、44.6%和 35.2%.NTHC 的首次充放电比容量较高,这说明氮掺杂可

以明显提高材料的首次库伦效率. 另外,这三种材料的不可逆容量都比较大,可能是因为电池在首次放电过程中电解液分解形成的 SEI 膜所导致,这与前面循环伏安结果一致. 从图 9b 中可以看出,THC、NTHC 和 CNT 第五次充电容量分别为 264.3、424.7、166.8 mAh/g,NTHC 具有较高的比容量可能是由于氮元素的加入进而在多孔管状硬炭表面产生了大量的活性位点,从而提高了材料的比容量.

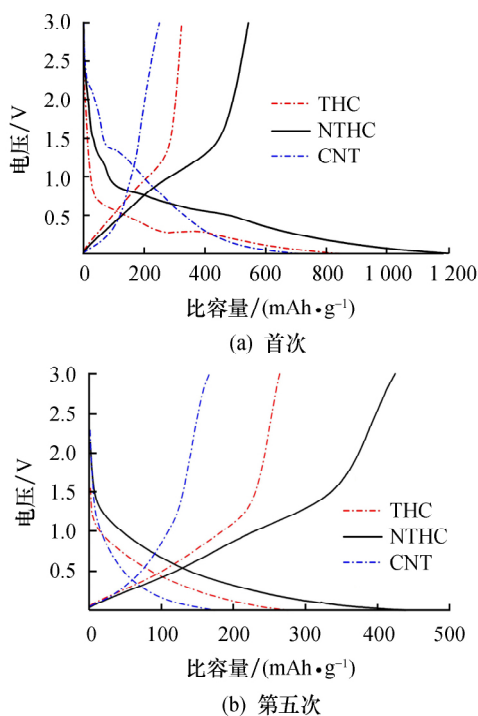


图 9 THC、NTHC 和 CNT 的充放电曲线

Fig. 9 Curves of discharge-charge voltage of THC, NTHC and CNT

图 10 是 THC、NTHC 和 CNT 在不同电流密度下的充放电比容量. 从图 10 中可以看出,在不同的充放电电流密度下,CNT 的充放电比容量最低, NTHC 具有更高的充放电比容量. 这可能是由于氮掺杂提供了更多嵌锂活性点,使炭材料的比容量有所提高. 在 0.1、0.2、0.4、0.8、1、1.5、2、3、5 A/g 电流密度,其充电比容量分别为 541.2、351.2、282.7、244.4、210.5、194.3、186.4、173.2、149.9 mAh/g,随着电流密度增大,NTHC 的可逆比容量有所降低. 经大电流充放电后重新在 0.1 A/g 下测定时,充电比容量仍然可达到 430 mAh/g.

图 11 是 THC、NTHC 和 CNT 在 0.6 A/g 电流密度下循环 500 次的充放电曲线图. THC 在 0.6 A/g 电流密度下首次充电比容量为 190.3 mAh/g,经过 500 次循环后充电比容量为 136.0 mAh/g,容量保持率为 71.46%. CNT 首次充电比容量为 169.5

mAh/g,第 500 次循环后充电比容量为 206.6 mAh/g,高于首次比容量. 而 NTHC 首次和第 500 次的充电比容量分别为 304.7、456.3 mAh/g,明显高于其首次比容量,表现出优异的循环性能. 同时,在 500 次的循环过程中,NTHC 始终保持比 THC 和 CNT 更高的比容量.

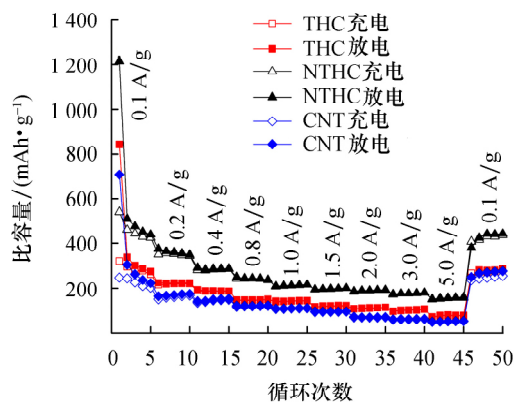


图 10 THC、NTHC 和 CNT 的倍率性能

Fig. 10 Fold-rate capability of THC, NTHC and CNT

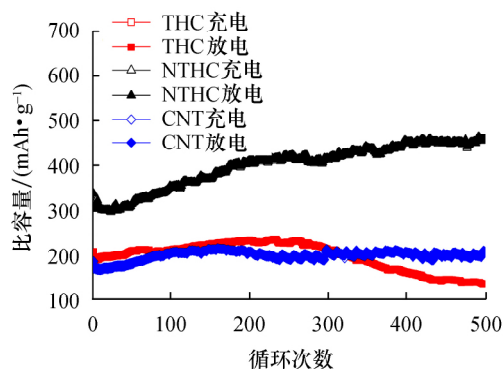


图 11 THC、NTHC 和 CNT 的循环性能

Fig. 11 Cycle performance of THC, NTHC and CNT

3 结论

本文通过 Sonogashira-Hagihara 交叉偶联反应合成 CMP 以及 NCMP 两种管状共轭微孔聚合物,并以其作为前驱体,分别经过高温热解制备 THC 和 NTHC 两种管状硬炭并与普通的碳纳米管进行电化学性能比较. 通过 SEM、TEM 形貌分析表明, THC 和 NTHC 这两种样品均为良好的管状结构,管径范围大约在 100~400 nm. 电化学性能分析表明,NTHC 表现出最高的可逆容量和最好的循环性能,这可能是由于 N 原子较大的电负性,在多孔管状硬炭内产生了大量的嵌锂活性位点. 因此,含氮管状硬炭具有良好的电化学性能,是一种理想的锂离子电池负极材料.

参考文献:

- [1] SONG W, JI K, AGUADERO A, *et al.* Co₃O₄ hollow nanospheres doped with ZnCo₂O₄ via thermal vapor mechanism for fast lithium storage [J]. *Energy Storage Materials*, 2018, 14: 324-333.
- [2] ZHANG Q, DAI Q, LI M, *et al.* Incorporation of MnO nanoparticles inside porous carbon nanotubes originated from conjugated microporous polymers for lithium storage [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4: 19132-19139.
- [3] ZHANG Q, ZHAO Y, SU C, *et al.* Nano/micro lithium transition metal (Fe, Mn, Co and Ni) silicate cathode materials for lithium ion batteries [J]. *Recent Patents on Nanotechnology*, 2011, 5(3): 225-233.
- [4] 汤富领, 颜小龙, 王晓梅, 等. 碳纳米管辅助溶液燃烧法合成超细颗粒 LiMn₂O₄ [J]. *兰州理工大学学报*, 2016, 42(4): 1-5.
- [5] LIU B, LI D, LIU Z, *et al.* Carbon-wrapped MnO nanodendrites interspersed on reduced graphene oxide sheets as anode materials for lithium-ion batteries [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 394: 1-8.
- [6] FUJIMOTO H, TOKUMITSU K, MABUCHI A, *et al.* The anode performance of the hard carbon for the lithium ion battery derived from the oxygen-containing aromatic precursors [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(21): 7452-7456.
- [7] NI J, HUANG Y, GAO L. A high-performance hard carbon for Li-ion batteries and supercapacitors application [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 223: 306-311.
- [8] ZHANG J, ZHANG L, YANG S, *et al.* Facile strategy to produce N-doped carbon aerogels derived from seaweed for lithium-ion battery anode [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 701: 256-261.
- [9] CHEN T, PAN L, LIH T G A, *et al.* Porous nitrogen-doped carbon microspheres as anode materials for lithium ion batteries [J]. *Dalton Transactions*, 2014, 43: 14931-14935.
- [10] LIU T, LUO R, YOON S H, *et al.* Effect of vacuum carbonization treatment on the irreversible capacity of hard carbon prepared from biomass material [J]. *Materials Letters*, 2010, 64(1): 74-76.
- [11] LI J, ZHANG F, WANG C, *et al.* Self nitrogen-doped carbon nanotubes as anode materials for high capacity and cycling stability lithium-ion batteries [J]. *Materials and Design*, 2017, 133: 169-175.
- [12] ALKARMO W, OUHIB F, AQIL A, *et al.* Continuous-porous N-doped carbon network as high-performance electrode for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(8): 6135-6146.
- [13] 史倩, 安进, 王睿, 等. 共轭微孔聚合物材料的研究进展 [J]. *现代化工*, 2014, 34(4): 46-50.
- [14] XIANG Z, SUN H, ZHU Z, *et al.* Synthesis of conjugated microporous polymer nanotubes for polymer composites [J]. *Rsc Advances*, 2015, 5: 24893-24898.
- [15] BAO L, SUN H, ZHU Z, *et al.* Synthesis and properties of tubular-shape conjugated microporous polymers with high purity [J]. *Materials Letters*, 2016, 178: 5-9.